



TITLE:

高分子系のスピノーダル分解(IV高分子,相転移における秩序形成過程の動力学,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

橋本, 竹治

---

CITATION:

橋本, 竹治. 高分子系のスピノーダル分解(IV高分子,相転移における秩序形成過程の動力学,科研費研究会報告). 物性研究 1986, 46(4): 67-70

ISSUE DATE:

1986-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92098>

RIGHT:

## §1. 目的

本報告では臨界組成をもった高分子混合系に対して、(1)脱混合初期過程における線形化理論の妥当性、(2)脱混合後期過程のスケリング解析について議論をし、高分子混合系の相転移における秩序形成過程に関して、その Universality と高分子系の個性(長鎖状高分子又は連結系の非平衡統計物理学)という二つの側面について最近の研究成果をまとめる。

## §2. 脱混合初期過程における挙動

ポリスチレン(PS)/ポリビニルメチルエーテル(PVME)<sup>1</sup> = 成分混合系、ポリブタジエン(PB-2)/スチレンブタジエン・ランダム共重合体(SBR)<sup>2</sup> = 成分混合系の液-液相分離および PS/PB-1/トルエン<sup>3,4</sup>、PS/スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SB)/トルエン<sup>3,4</sup> (トルエンは共通溶媒で、PS-溶液と PB-1 溶液(or. SB-溶液)との相分離が出現する) 三成分系における液-液相分離について以下の結論が得られた。使用したポリマーの特性を表1に示す。PS/SB/トルエン系における SB の濃度は十分低く、SB の“ミクロ相分離”効果は存在せず、PS 溶液と SB 溶液との相分離の問題と考えてよい。

(1) 初期脱混合過程で、濃度ゆらぎ、散乱強度は時間とともに指数関数的に増加する。

図1は、その典型例を示す。また  $q_m$  は  $q$  に依存しない(図2参照)。

(2) 波数  $q$  のゆらぎの成長速度  $R(q)$  は、 $R(q) = D_{app} q^2 [1 - (1/2q_m^2) q^2] \dots$  ①で与えられる。

特に  $q < q_m$  では良い精度で成立する。

(3) 係数  $D_{app}$ ,  $q_m^2$  の温度依存性は、平均場理論で近似できる。

$$D_{app} = D_c (x - x_s) / x_s \dots ②, \quad q_m^2 = (9/R_0^2) (x - x_s) / x_s \dots ③ \quad (R_0: \text{高分子の末端間距離})$$

(4) 以上線形化理論の近似が良好な時間領域は、以下に定義した換算時間  $\tau$  で  $\tau < \tau_c \approx 2$  の領域にある<sup>5</sup>。

初期脱混合過程における線形化理論からの背景及び高分子系の特徴は以下の点に見られる。

(5)  $q > q_m$  特に  $q_c$  付近で背景が見られた( $q_c^2 \equiv 2q_m^2$ )。  $q = q_c$  の前後で  $R(q)$  の正から負へのクロスオーバーを観測できなかった<sup>4</sup>(図3参照)。

(6) 小  $q$  領域の脱混合における熱的ノイズの効果は、高分子においては低分子系、原子系のおそれほど重要でない。高分子の場合には重心の熱的ノイズが重要であり、それはモノマー(高分子の構成単位)の連結性に依存し、モノマーのそれの  $1/N$  ( $N$ : 重合度、高分子を構成するモノマーの数)程度である<sup>2</sup>。

(7) 高分子系は、高粘度、大きな  $\tau_c$  を有するので  $\tau_c$  が極めて大きく、初期過程の実時間  $t$  を、他系に比し極めて拡大して見るこゝが出来る液体系である<sup>2</sup>。

(8) 初期過程の支配的ゆらぎの波長  $\lambda_m \equiv 2\pi/q_m(t=0)$  と一本の高分子鎖の長さ  $R_{g0}$  との比が極めて大きい。 $\lambda_m/R_{g0} = 40 \sim 50$  (PB-2/SBR),  $50$  (PS/PVME),  $400 \sim 500$  (PS/PB-1/トルエン, PS/SB/トルエン)。

上記(8)の特徴(未解決問題)を解く鍵として、以下の二通りの可能性を指摘するこゝが出来る。

(a)  $\chi$  の温度  $T$  依存性が小さく,  $\Delta T = |T - T_s|$  が大きくても, shallow quench に過ぎない。<sup>6</sup>  
 この場合, 過去の論文 (特に ref. 2) で deep quench とした場合も, これはただ単に  $\Delta T = |T - T_s|$  が大であるという表面上の特徴を言及しているに過ぎない。 $(\partial \ln \chi / \partial T)_{T_s}$  が小ならば, この場合でも, 熱力学的には shallow quench にし過ぎない。

(b) 現象論に基づいて導出された①式の係数  $D_{app}$ ,  $(1/2g_m^2)$  が系の正しい記述を与えていない。関数形を指定するのに現象論は十分であったが, 係数の正しい記述には「分子論」が必要である (一例, Edwards 流の相互作用の「シャヘイ効果」の理論)。

### §3. 脱混合後期過程のステリーング解析<sup>5</sup>

LCST を有する PS ( $M_n = 2.0 \times 10^5$ ,  $M_w = 2.1 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.05$ ) 及び分別 PVME ( $M_n = 4.7 \times 10^4$ ,  $M_w = 7.0 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.5$ ) の二成分混合系の臨界組成 ( $\phi_{PVME} = 0.8$ ) で脱混合後期過程の時間分解光散乱実験を行い以下の結論を得た。<sup>5</sup>  $Q_m(t) \equiv g_m(t)/g_m(0) \dots$  ④

(1)  $t < 2$ ; Early Stage;  $Q_m \sim t^0$ ,  $I_m(t) \sim \exp[2R(g_m)t] \dots$  ⑤

線形化理論で近似できる。

(2) 中期 ( $2 \leq t \leq 60$ ) ; ゆらぎ  $\alpha$  波長  $2\pi/g_m(t)$  も振幅も増大する過程。

$Q_m \sim t^{-\alpha}$ ,  $I_m \sim t^{\beta}$  ;  $\beta > 3\alpha$  ;  $\alpha$  が 0.2 から 0.3 に増加するにつれて  $\beta$  が 1.0 から 1.2 に増加する。  $0.2 \leq \alpha \leq 0.3$  ;  $1.0 \leq \beta \leq 1.2$

(3) 後期 ( $t \geq 60$ ) ; ゆらぎの振幅は平衡値に達し, 波長のみが増大する過程。

$\beta = 3\alpha$  ;  $0.5 \leq \alpha \leq 1.0$ ,  $1.5 \leq \beta \leq 3.0$

Scaled Structure Factor  $\overline{F(\alpha)}$  が実験的に成立し, Furukawa 理論<sup>7</sup> と良好な一致が得られた。(図4)

(4) 中期・後期過程を通して  $Q_m(t)$ ,  $I_m(t)$  (換算散乱強度) に良好なマスター・カーブを得ることができた。(図5, 6)

後期過程における問題点, 高分子の特徴は以下の通りである。

(5)  $\Delta T$  が小さな所では,  $\overline{F(\alpha)}$  は Furukawa 理論と良く一致するが  $\Delta T \geq 6.7^\circ$  以上の実験的  $\overline{F(\alpha)}$  は, 理論に比し著しく幅広となる (今後の実験的検討を要するとともに, 理論的課題も存在?)。

(6)  $\alpha > 1/2$ ,  $\beta > 1$  以上の指数は現在<sup>8</sup>と<sup>9</sup>, Kawasaki-Ohta, Furukawa の流体力学的相互作用に基づいた理論及び Siggia<sup>10</sup> の界面張力に起因する流体力学的相互作用の理論により説明されている。前者の理論に現われる Oseen Tensor は,  $\eta^{-1}$  ( $\eta$  は粘度) に依存する。後者の理論においてもドロップレットの成長は,  $R(t) \sim g_m(t)^{-1} \sim (0/\eta)^{-1}$  であり  $\eta^{-1}$  に依存する。高分子の場合  $\eta$  は高分子の重合度  $N$  に依存し,  $N$  が「絡み合い」点間の重合度 ( $N_e$ ) の前後で大きく異なる。即ち,

$N > N_e$  のとき  $\eta \sim N^{3.4}$ ,  $N \leq N_e$  のとき  $\eta \sim N$  となる。 $N < N_e$  の場合には, (高分子の運動が Rouse 的な場合には), 高分子系の脱混合過程の coarsening 機構は, 低分子, 原子系のそれらと本質的な差異が存在しないであろうか (特性時間を長くする事を除けば),  $N > N_e$  のときは,  $\eta \sim N^{3.4}$  で非常に大きくなり, Oseen Tensor は非常に小さな量となる。それ故, 他の coarsening の機構がより大切であることが予想され得よう。また Siggia の機構の  $R(t) \sim t^{1/2}$  の係数も非常に

小さくなる。 $N > N_c$  のときには Siggia の機構が本当に存在するのであろうか？ 存在するとしても絡み合いが Siggia の機構の起る time-scale を遅らせることも考えられる。

#### References

- 1) T. Hashimoto, J. Kumaki & H. Kawai, *Macromolecules*, **16**, 641 (1983).
- 2) T. Izumitani & T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.* **83**, 3694 (1985).
- 3) T. Hashimoto, K. Sasaki, & H. Kawai, *Macromolecules*, **17**, 2812 (1984).
- 4) K. Sasaki & T. Hashimoto, *Macromolecules*, **17**, 2818 (1984).
- 5) 橋本竹治, 板倉雅彦, 長谷川博一, *Polym. Prepr. Jpn., Soc. Polym. Sci., Jpn.*, **34**, 2773 (1985).
- 6) K. Mori, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Polym. J.*, **17**, 799 (1985). によれば, PS/PB (ポリイソブレン) 混合系に対して  $\chi = -0.0937 + 66/T$  ( $\chi$  はモノ単位  $\alpha\chi$  パラメータ) であり,  $(\chi - \chi_s)/\chi_s \cong 4 \times 10^{-4} |T_s - T|$  となり, 確かに  $\chi$  の  $T$  依存性は小さい。
- 7) H. Furukawa, *Physica*, **A123**, 497 (1984).
- 8) K. Kawasaki & T. Ohta, *Progr. Theor. Phys.*, **59**, 362 (1978).
- 9) H. Furukawa, *Progr. Theor. Phys.*, **59**, 1072 (1978); *Phys. Rev. Lett.* **43**, 136 (1979).
- 10) E.D. Siggia, *Phys. Rev. A* **20**, 595 (1979).

表1	PS	PB-1	PB-2	SB <sup>a)</sup>	SBR <sup>b)</sup>	PVME	a) スチレン重量分率 $w_{PS} = 0.4$ b) $w_{PS} = 0.2$
$M_n \times 10^{-3}$ <sup>c)</sup>	151	48	165	50	100	48	
$M_w/M_n$ <sup>d)</sup>	1.4	1.23	1.16	1.7	1.18	2.7	

PS : polystyrene, PB-1 and 2: Polybutadiene

SB : polystyrene-polybutadiene diblock polymer

SBR : styrene-butadiene random copolymer

PVME : poly(vinylmethylether)

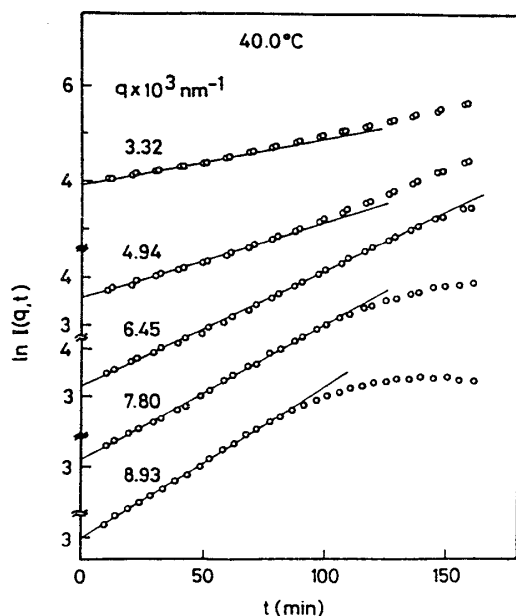
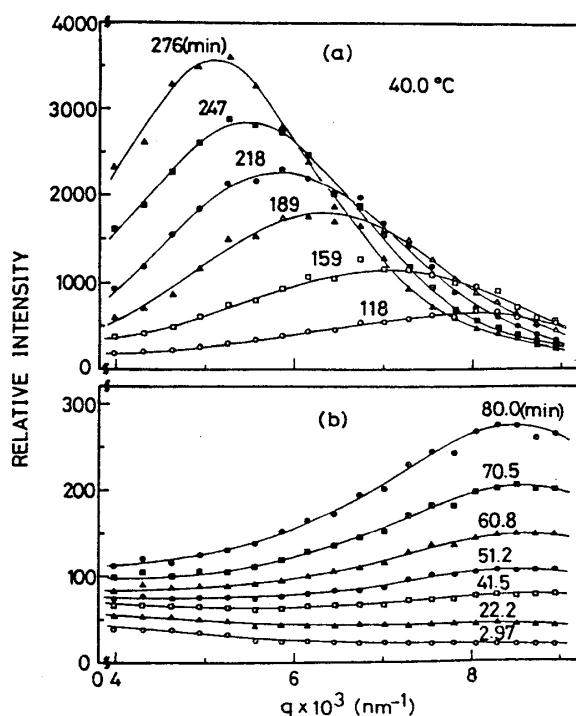


図2  
図3



ASE-80 98.2 °C

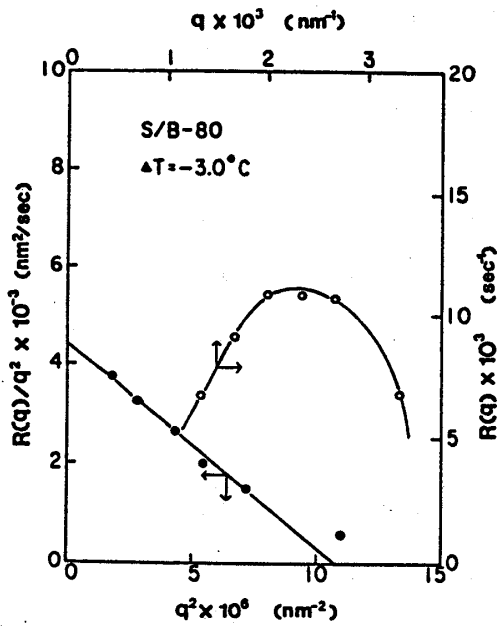


図 4

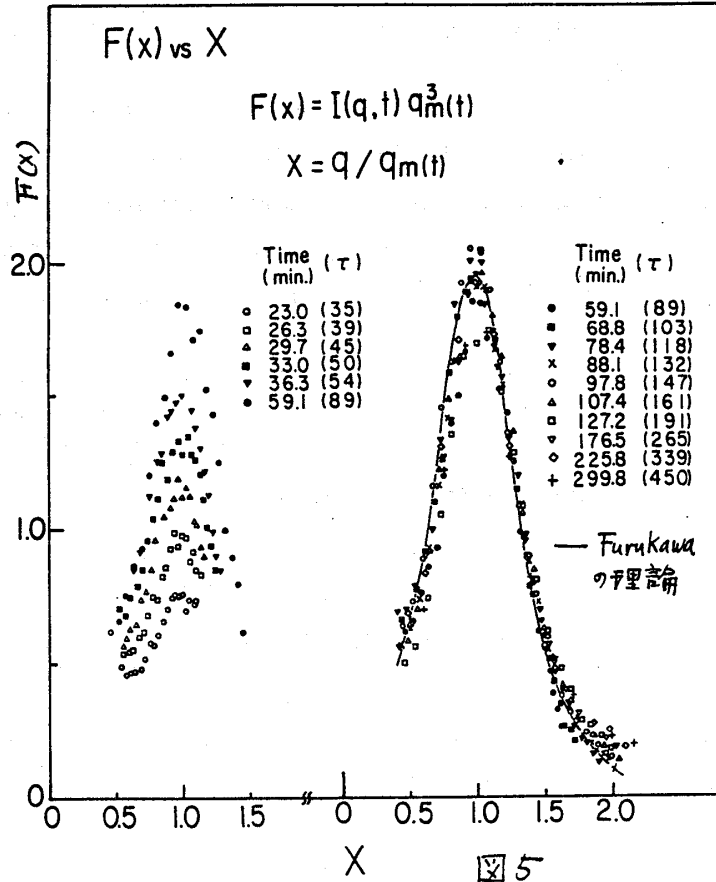


図 5

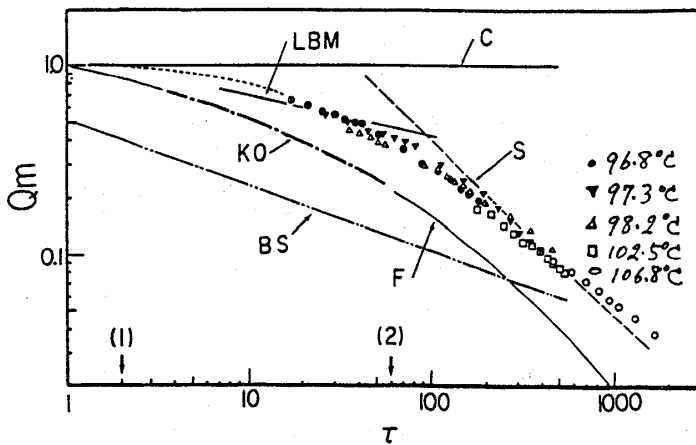


図 6 C: Cahn, LBM: Langer-Baron-Miller  
KO: Kawasaki-Ohta, F: Furukawa  
S: Siggia (relative), BS: Binder-Stautter (relative)

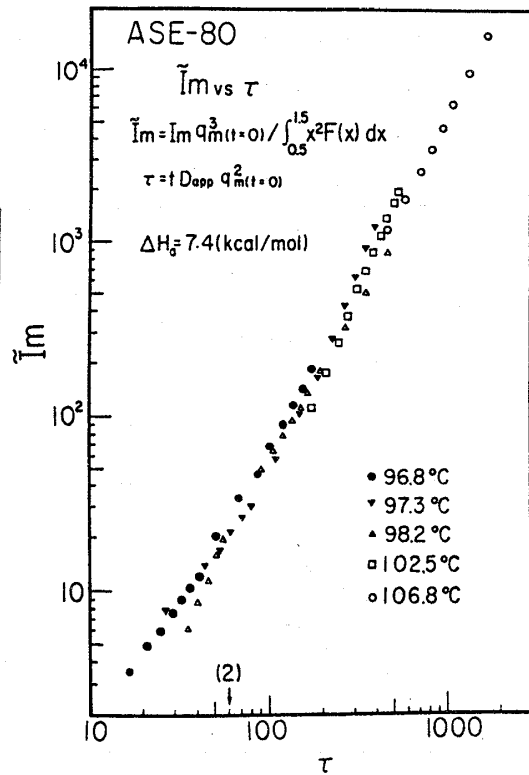


図 7.